



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09003422 A**(43) Date of publication of application: **07.01.97**

(51) Int. Cl.

C09J 11/08
C09J165/00
// C09J129/04(21) Application number: **07184584**(22) Date of filing: **16.06.95**(71) Applicant: **YASUHARA CHEM KK**(72) Inventor: **OHARA YASUNARI**
YOSHIDA MAKOTO(54) **HOT MELT ADHESIVE COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a hot melt adhesive composition good in adhesive force in a wide region ranging from a low temperature region to a high temperature region by adding a crystalline terpene phenol compound in a specific amount of an adhesion-imparting agent.

CONSTITUTION: A terpene phenol compound having a

crystallizing property and obtained by reacting diterpene, limonene or α -pinene with phenol in the presence of an acidic clay catalyst in toluene solvent at 60-120°C is contained in an amount of 1-60wt.% (preferably 1-40wt.%) as an adhesion-imparting agent. A hot melt adhesive comprises a base polymer such as PE, an adhesion-imparting agent such as rosin, and a wax such as Fisher-Tropsch wax.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-3422

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 11/08	J B C		C 0 9 J 11/08	J B C
165/00	J G J		165/00	J G J
// C 0 9 J 129/04	J C E		129/04	J C E

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-184584

(22)出願日 平成7年(1995)6月16日

(71)出願人 000117319

ヤスハラケミカル株式会社
広島県府中市高木町1080

(72)発明者 大原 康徳

広島県府中市高木町1080番地 ヤスハラケ
ミカル株式会社内

(72)発明者 吉田 誠

広島県府中市高木町1080番地 ヤスハラケ
ミカル株式会社内

(54)【発明の名称】 ホットメルト接着剤組成物

(57)【要約】

【目的】 低温域から高温域まで接着力の良好なホットメルト接着剤の提供すること。

【構成】 粘着付与剤として結晶性を有するテルペンフェノール化合物を接着剤組成物中1～60重量%含有してなるホットメルト接着剤。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホットメルト型接着剤において、粘着付与剤として結晶性を有するテルペンフェノール化合物を接着剤組成物中1～60重量%含有することを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

【請求項2】 結晶性を有するテルペンフェノール化合物がジベンテンもしくはリモネンもしくは α -ピネンとフェノールを酸性白土触媒下、トルエン溶媒で60℃～120℃で反応させることによって得られたテルペンフェノール化合物である請求項1記載のホットメルト接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低温域から高温域まで優れた接着力を有するホットメルト接着剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 製本、包装、木工、合板、製靴、および部品組立等の用途に使用されているホットメルト接着剤は、通常ベースポリマー、粘着付与剤、さらには必要に応じてワックス、軟化剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤などを混合して製造される。

【0003】 従来のホットメルト接着剤はその性質上、耐熱性が悪く、その点を向上させるには、①MI（メルトインデックス）の低いEVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）を使用する、②結晶性の高いワックスを使用する、③フェノール変性の高軟化点粘着付与剤を使用する等の方法がある。

【0004】 しかしながら、従来のホットメルト接着剤の場合、接着剤自体の硬さで耐熱性を向上させるものであり、低温域での接着力は極端に低下した。

【0005】 また逆に低温域での接着力を向上させるには、①MIの高いEVAを使用する、②結晶性の低いワックスを使用する、③低軟化点の粘着付与剤を使用する等の方法があるが、その場合は耐熱性が得られず、低温域から高温域まで接着力の良好なホットメルト接着剤が要望されている。

【0006】 従来、粘着付与樹脂としては脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂（テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂）及びそれぞれの水添樹脂等の非晶性の樹脂が使用されており、高温域での接着力を向上させるには高軟化点樹脂、低温域での接着力を向上させるには低軟化点樹脂が使用されているが、非晶性の樹脂を使用する限り低温域から高温域まで接着力の優れたホットメルト接着剤は得られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明の目的は、低温域から高温域まで接着力の良好なホットメルト接着剤を提供しようとするものである。

2

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するために本発明は、ホットメルト接着剤において、粘着付与剤として結晶性を有するテルペンフェノール化合物を接着剤組成物中1～60重量%含有するホットメルト型接着剤組成物を提供するものである。

【0009】 以下、ホットメルト接着剤について詳細に説明する。なお、ホットメルト接着剤は主として（A）ベースポリマーと（B）粘着付与剤と（C）ワックスの成分からできている。

【0010】 ホットメルト接着剤組成物に使用される

（A）成分のベースポリマーはホットメルト接着剤に通常使用されるポリマーでよく、特に制限されず、例えば以下のものを例示することができる。

【0011】 1) ポリエチレン

2) エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）

3) ケン化EVA、グラフト変性EVA等の変性EVAポリマー

4) エチレン・（メタ）エチルアクリレート（EEA）などのエチレン・（メタ）アクリレート共重合体

5) エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体を部分中和してなるアイオノマー樹脂

6) エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・（メタ）アクリル酸ターポリマー

7) ポリアミド・二酸基酸とジアミンとの反応生成物であり、例えば大豆油、桐油、トール油等の脂肪酸の二量体であるダイマー酸とエチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアルキルジアミンとの反応生成物、ならびにナイロン12等のナイロン類等。

8) ポリエステル

9) プロピレン系ポリマー；アタクチックポリプロピレン等

10) ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とからなる共重合体およびその水添物；具体的にはスチレン・ブタジエンランダム共重合体、スチレン・イソブレンランダム共重合体、ブタジエン・ポリスチレンブロック共重合体、ポリスチレン・ポリイソブレンブロック共重合体、ポリスチレン・ポリイソブレン・ポリスチレントリブロック共重合体、ポリスチレン・ポリブタジエン・ポリスチレントリブロック共重合体、ポリ（ α -メチルスチレン）・ポリブタジエン・ポリ（ α -メチルスチレン）トリブロック共重合体、およびこれらの水添物を挙げることができる。

11) その他のポリマー；酢酸ビニル共重合体系ポリマー、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体系ポリマー、酢酸ビニル-無水フタル酸共重合体系ポリマー、酢酸ビニル-ビニルピロリドン系ポリマー、セルロース誘導体系ポリマー、ポリメチルメタクリレート系ポリマー、ポリビニルエーテル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、熱硬化性レジン系ポリマー、シンジオタクチックポリプロ

3

ピレン、エチレン-プロピレン系ポリマー等が挙げられる。特にこれらの中で、エチレン-酢酸ビニル共重合体、変性EVAポリマーを使用するのが好ましい。

【0012】また、ホットメルト接着剤組成物において、これらのベースポリマーは一種単独でも二種以上を組み合わせて用いても良い。

【0013】ホットメルト接着剤組成物の(B)成分である粘着付与剤は、ベースポリマーの熔融時の粘度を調整し、ホットタック性や濡れ性を向上させるために配合するものである。この粘着付与剤はベースポリマーのホットタックや濡れを良くすることができるものであれば、いずれのものでもよく、特に制限されない。

【0014】この(B)成分である粘着付与剤の具体例として、ロジン、変性ロジンまたはこれらのエステル化合物、テルペン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族成分と芳香族成分の共重合石油樹脂、低分子量スチレン系樹脂、イソプレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、クマロン・インデン樹脂、およびそれぞれの水添樹脂などが好適な粘着付与剤として例示される。これら粘着付与剤は一種単独でも二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0015】本発明のホットメルト接着剤組成物の(B)成分である結晶性を有するテルペンフェノール化合物は、テルペン類とフェノール類を合成してなるものである。

【0016】この(B)成分である結晶性を有するテルペンフェノール化合物は、テルペン類として、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、 Δ^3 -カレン等が挙げられ、二種以上を併用することもできる。フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、メトキシフェノール、プロモフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシナフトール、ナフトール、メチルナフトール等が挙げられ、二種以上を併用することもできる。これらの組み合わせは特に制約するものではない。

【0017】これら結晶性を有するテルペンフェノール化合物の製造は、公知の方法に従って行うことができる。例えば、溶液重合法で、触媒として塩化アルミ、フッ化ホウ素などのフリーデルクラフツ触媒、酸性白土、硫酸、リン酸、イオン交換樹脂等の酸性触媒等が挙げられる。溶媒としては、芳香族系炭化水素溶媒例えばトルエン、キシレン、ベンゼン等が挙げられる。反応温度としては20℃から200℃の範囲で合成可能である。具体的には α -ピネンもしくはジペンテンとフェノールを酸性白土触媒下、トルエン溶媒中で60℃~120℃で反応させることによって得られる。得られたテルペンフェノール化合物は、テルペン：フェノール=1：1、もしくは1：2もしくは2：2の化合物であり分子量分布が極めて狭いため結晶性を有している。また、上記結晶性を有するテルペンフェノール化合物はテルペン：フェ

4

ノールの割合の差異により分類され、YP-90、YP-90L、YP-90J、YSレジン85、YP-100Lの商品名でヤスハラケミカル(株)より市販されており、容易に入手できる。

【0018】また、ホットメルト接着剤組成物において結晶性を有するテルペンフェノール化合物は一種単独または二種以上を混合して使用することもできる。

【0019】ホットメルト接着剤組成物の(C)成分であるワックスはホットメルト接着剤の熔融塗布時の作業温度及び熔融粘度を低下させ、糸引き性を改良し、また、オープンタイムの調整、塗布後のブロッキングを防止する目的で配合されるが、このワックスはベースポリマー、粘着付与剤との相溶性が良好なものであればどのような種類のワックスを使用しても差し支えなく、特に制限されない。

【0020】(C)成分であるワックスの具体例として、パラフィン、マイクロクリスタリンワックスなどの石油系ワックス、フィッシャー・トロプッシュ、低分子量ポリエチレンワックスなどの合成ワックスが挙げられる。これらのワックスは一種単独でも二種以上を組み合わせて用いても良いが、好ましくはフィッシャー・トロプッシュワックス、ポリエチレンワックスが用いられる。

【0021】本発明のホットメルト接着剤組成物は、粘着付与剤として結晶性を有するテルペンフェノール化合物を接着剤組成物中1~60重量%含有するものである。結晶性を有するテルペンフェノール化合物が1重量%未満であると接着力が十分得られないということになる。60重量%を超えると接着剤自体の凝集力が得られないということになる。好ましくは1~40%の範囲で使用することが好ましい。

【0022】ホットメルト接着剤組成物は、前記ベースポリマー、結晶性を有するテルペンフェノール化合物を含む粘着付与剤、ワックス以外に必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲において各種の配合剤、例えば軟化剤、安定剤、充填剤、酸化防止剤等を配合してもよい。

【0023】

【作用】ホットメルト接着剤において、粘着付与剤として結晶性を有するテルペンフェノール化合物を接着剤組成物中1~60重量%含有させることにより、低温域から高温域まで接着力の優れたホットメルト接着剤が調製可能となる。

【0024】

【実施例】以下に実施例を記すが、本発明は実施例によってなら制限されるものではない。なお、下記実施例1~3に使用した結晶性テルペンフェノール化合物YP-90Lは例えば次のように合成される。温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび冷却管を備えた内容積1リットルの4つ口フラスコに、フェノール564g、酸性白土

5

34 gを仕込んだのち、80℃の温度に保持しながら、リモネン136 gを4時間かけて滴下し、その後2時間攪拌し反応させた。次いで、該混合液から、ろ過によって酸性白土を除き、得られた反応液を蒸留水で2回洗浄したのち、5 mmHgの減圧条件下、250℃で30分間保持して残存フェノールと副生成物を蒸留により留去することで得られる。

【0025】実施例1

エチレン-酢酸ビニル共重合体（住友化学工業社製スミテートMB-11）40 g、芳香族変性テルペン樹脂（ヤスハラケミカル社製YSレジンTR105）36 g、結晶性テルペンフェノール化合物（ヤスハラケミカル社製YP-90L）4 g、マイクロクリスタリンワックス（東亜燃料工業社製エスマックス180）20 gを170℃で熔融混合し、ホットメルト接着剤組成物を調製した。得られたホットメルト接着剤組成物をアルミ箔（100μm）にADOS社製HOT SHOT GUNを用いて170℃で1 mmφで塗布し、オープンタイム2秒後、2 kgで2秒間加圧し、25 mm幅に切断して試料を作成した。その試料について、接着力と剥離クリープ試験を行い、また、接着剤組成物の熔融粘度を測定した。結果を表1に示した。なお、試料の試験方法、熔融粘度測定方法については下記の方法で行った。

（1）接着力測定

使用機器；島津オートグラフAGS-10.KND

引っ張り方向；T型剥離

引っ張り速度；300 mm/min

測定温度；0℃、23℃、60℃

（2）剥離クリープ測定

荷重方向；T型剥離

荷重；100 g

測定温度；50℃

（3）熔融粘度測定

使用機器；東京計器社B8H型粘度計

測定温度；170℃

【0026】実施例2

YSレジンTR105とYP-90Lの併用割合を代えた他は全て実施例1と同様に、ホットメルト接着剤組成物を調製し、接着力と剥離クリープ試験を行い、また、

6

接着剤組成物の熔融粘度を測定した。結果を表1に示した。

【0027】比較例1

YP-90Lの代わりにYSレジンTR105を使用した以外はすべて、実施例1と同様に、ホットメルト接着剤組成物を調製し、熔融粘度の測定及び接着力、剥離クリープ試験を行った。結果を表1に示す。

【0028】比較例2

YSレジンTR105、YP-90Lの代わりに不均化ロジエンエステル（荒川化学工業社製スーパーエステルA-100）を使用した以外はすべて、実施例1と同様に、ホットメルト接着剤組成物を調製し、熔融粘度の測定及び接着力、剥離クリープ試験を行った。結果を表1に示す。

【0029】実施例3

エチレン-酢酸ビニル共重合体（住友化学工業社製スミテートKC-10）40 g、結晶性テルペンフェノール化合物（ヤスハラケミカル社製YP-90L）40 g、マイクロクリスタリンワックス（東亜燃料工業社製エスマックス180）20 gを実施例1と同様に、ホットメルト接着剤組成物を調製し、試料を作成した。その試料について、接着力と剥離クリープ試験を行い、また、接着剤組成物の熔融粘度を測定した。結果を表2に示した。

【0030】比較例3

YP-90Lの代わりに非晶性テルペンフェノール樹脂（ヤスハラケミカル社製YSポリスターS145）を使用した以外はすべて、実施例3と同様に、ホットメルト接着剤組成物を調製し、熔融粘度の測定及び接着力、剥離クリープ試験を行った。結果を表2に示す。

【0031】比較例4

YP-90Lの代わりに不均化ロジエンエステル（荒川化学工業社製スーパーエステルA-100）を使用した以外はすべて、実施例2と同様に、ホットメルト接着剤組成物を調製し、熔融粘度の測定及び接着力、剥離クリープ試験を行った。結果を表2に示す。

【0032】

【表1】

表1 ホットメルト接着剤組成物の配合及び物性測定結果 (1)			
		実施例 1	実施例 2
EVA (スミテートMB-11)		40	40
YSレジンTR105		36	28
YP-90L		4	12
マイクロクリスタリンワックス		20	20
溶融粘度 [cps] 170℃		6880	7130
接着力 AL/AL [g/25mm]	0℃	1000	1700
	23℃	2600	2400
	60℃	300	300
剥離クリープ 50℃ AL/AL [min] 100g荷重		30	30

【0033】

【表1】

表1 ホットメルト接着剤組成物の配合及び物性測定結果 (つづき)			
		比較例 1	比較例 2
EVA (スミテートMB-11)		40	40
YSレジンTR105		40	
不均化ロジンエステル			40
マイクロクリスタリンワックス		20	20
溶融粘度 [cps] 170℃		6500	6840
接着力 AL/AL [g/25mm]	0℃	540	560
	23℃	3200	1880
	60℃	200	200
剥離クリープ 50℃ AL/AL [min] 100g荷重		20	10

【0034】

【表2】

表2 ホットメルト接着剤組成物の配合及び物性測定結果(2)				
		実施例3	比較例3	比較例4
EVA(スミテートKC-10)		40	40	40
YP-90L		40		
YSポリスターS145			40	
不均化ロジンエステル				40
マイクロクリスタリンワックス		20	20	20
溶融粘度[cps] 170℃		4000	6000	3600
接着力 AL/AL [g/25mm]	0℃	300	80	150
	23℃	2500	500	2000
	80℃	750	750	250
剥離クリープ 50℃ AL/AL [min] 100g荷重		600	600	10

【0035】

【発明の効果】本発明のホットメルト接着剤組成物は、適度な溶融粘度を有するため、良好な作業性を維持した

まま低温から高温まで優れた接着力を発現することができる。